

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236309

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H01C 7/04  
C01G 49/00  
C04B 35/495  
H01C 7/00

(21)Application number : 07-038268

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 27.02.1995

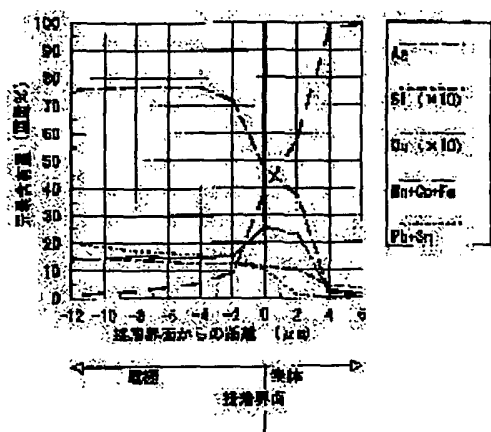
(72)Inventor : ITO WATARU  
KOSHIMURA MASAMI  
NAKAJIMA HIROAKI

## (54) THERMISTOR ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a thermistor element having a high adhesive strength of an electrode to an element assembly, change rate with time of the small resistance value even by usage for a prolonged term in a high-temperature atmosphere and high reliability.

**CONSTITUTION:** In a thermistor element, in which an electrode is formed on a negative temperature coefficient thermistor element assembly consisting of a sintered body mainly comprising a transition metal oxide, copper and/or a copper compound is contained in an electrode forming material. Copper and the copper compound easily form a compound (a spinel group) with the transition metal oxide, particularly an element such as Mn, Co, Fe, etc., constituting the thermistor element assembly, and are easy to be alloyed with a precious metal element, particularly Ag, Au, etc. A copper component contained in the electrode is distributed unevenly near the interface of the electrode and the thermistor element assembly, and electrode adhesive strength is increased by a chemical bond while the change rate with time of the resistance value is reduced even at the time of usage for a prolonged term in a high-temperature atmosphere, thus improving reliability.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3218906

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-236309

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C	7/04		H 0 1 C	7/04
C 0 1 G	49/00		C 0 1 G	49/00 A
C 0 4 B	35/495		H 0 1 C	7/00 B
H 0 1 C	7/00		C 0 4 B	35/00 J

審査請求 未請求 請求項の数5

O L

(全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-38268

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 亘

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 越村 正己

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 中島 弘明

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

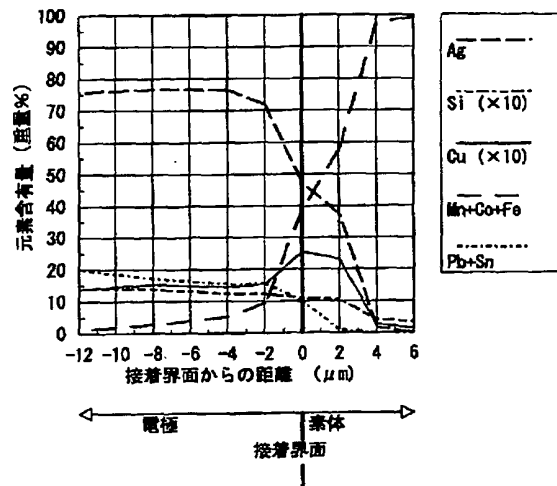
(54) 【発明の名称】 サーミスタ素子

(57) 【要約】

【目的】 素体に対する電極の接着強度が高く、高温雰囲気中での長時間使用でも、抵抗値経時変化率が小さく、信頼性の高いサーミスタ素子を提供する。

【構成】 遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料に銅及び／又は銅化合物を含有させる。

【効果】 銅及び銅化合物は、サーミスタ素体を構成する遷移金属酸化物、特にMn, Co, Fe等の元素と化合物(スピネル系)を容易に形成し、また、貴金属元素、特にAg, Au等と合金化しやすい。電極中に含有される銅成分が電極とサーミスタ素体との界面近傍に遍在し、化学的結合により電極付着強度を高めると共に、高温雰囲気中で長時間使用した場合にも抵抗値経時変化率を小さいものとして信頼性を高める。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅を含有することを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 2】 遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅化合物を含有することを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 3】 遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅及び銅化合物を含有することを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のサーミスタ素子において、電極は Ag, Au 又は Pt を主成分とする貴金属電極であり、銅及び／又は銅化合物の含有量が電極形成材料中の無機物含有量の 20 重量%以下であることを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のサーミスタ素子において、サーミスタ素体は、Mn, Co 及び Fe の酸化物を主成分とする焼結体よりなることを特徴とするサーミスタ素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサーミスタ素子に係り、特に、サーミスタを使用した温度センサ用のサーミスタ素子の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、温度センサ用のサーミスタ素子として、遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体の端面に電極を形成してなるものがある。このサーミスタ素子の電極形成方法としては、ペースト状の電極形成材料をサーミスタ素体に対してスクリーン印刷等により塗布し、これを適当な温度で焼成するのが一般的である。なお、電極形成材料は、MnNi 系又は MnNiCo 系などのサーミスタ素体の構成材料や、当該サーミスタ素子の用途によって使い分けられているが、一般的には、電極機能を奏する金属粉に、サーミスタ素体との接合性を高めるためにガラスフリットや酸化ビスマス等のビスマス化合物を添加した無機物にペースト化するための有機ビヒクルを混合した電極ペーストが使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の電極形成材料を用いて電極を形成したサーミスタ素子、特に、MnCoFe 系材料で構成されるサーミスタ素体を用いたものについては、電極の素体に対する接着強度が十分ではなく、また、高温度雰囲気中で長時間使用した場合、抵抗値の経時変化率が大きく、信頼性が低いという問題があった。

【0004】 本発明は上記従来の問題点を解決し、素体に対する電極の接着強度が高く、高温度雰囲気中にて長時間使用した場合においても、抵抗値の経時変化率が小さく、信頼性の高いサーミスタ素子を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 のサーミスタ素子は、遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅を含有することを特徴とする。

【0006】 請求項 2 のサーミスタ素子は、遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅化合物を含有することを特徴とする。

【0007】 請求項 3 のサーミスタ素子は、遷移金属酸化物を主成分とする焼結体よりなる負特性サーミスタ素体に電極を形成してなるサーミスタ素子において、電極形成材料が銅及び銅化合物を含有することを特徴とする。

【0008】 請求項 4 のサーミスタ素子は、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のサーミスタ素子において、電極は Ag, Au 又は Pt を主成分とする貴金属電極であり、銅及び／又は銅化合物の含有量が電極形成材料中の無機物含有量の 20 重量%以下であることを特徴とする。

【0009】 請求項 5 のサーミスタ素子は、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のサーミスタ素子において、サーミスタ素体は、Mn, Co 及び Fe の酸化物を主成分とする焼結体よりなることを特徴とする。

## 【0010】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明において、電極形成材料中に銅化合物を含有させる場合、銅化合物原料としては、CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などの銅酸化物や炭酸銅などの粉末を用いることができる。また、銅を含有させる場合には、Cu 粉末或いは銅と貴金属との合金、例えば Ag/Cu 粉末などを用いることができる。

【0012】 本発明に係る電極形成材料は、銅及び／又は銅化合物を、空气中で焼成可能な Ag, Au 又は Pt を主成分とする貴金属粉末に、接合強度を得るためのガラスフリットと共に混合し、更に有機ビヒクルを添加してペースト状とすることにより容易に調製することができる。

【0013】 この場合、銅及び／又は銅化合物はその割合が少な過ぎると、銅成分を配合したことによる本発明の改良効果が十分に得られず、逆に多過ぎて、形成される電極中の含有量が 20 重量%を超えるようになると、電極表面に銅による酸化物が表出し、電極に対するはんだ付け性が低下する。このため、銅及び／又は銅化合物

は、得られる電極中の含有量が20重量%以下、特に1～10重量%となるように配合するのが好ましい。

【0014】なお、電極形成材料中の無機物成分のうち、Ag等の貴金属の含有量は60～95重量%、ガラスフリットの含有量は1～15重量%とするのが好ましい。

【0015】一方、本発明のサーミスタ素子において、サーミスタ素体を構成する遷移金属酸化物を主成分とする焼結体の遷移金属酸化物としては、一般に、Mn、Co及びFeの酸化物を、Mn:Co:Fe=0～60: 0～70:0～70 (原子モル%)の割合で含むものが採用される。

【0016】本発明のサーミスタ素子は、前記組成の電極形成材料をMnCoFe系サーミスタ素体の端面にスクリーン印刷等により塗布した後、空気中にて、700～800℃の温度で5～10分程度焼き付けて電極を形成することにより、容易に作製される。

【0017】得られたサーミスタ素子は、電極の接合強度が高く、しかも、高温度雰囲気中での長時間使用においても抵抗値の経時変化率が小さいことから、温度センサ用サーミスタ素子等として、工業的に極めて有用である。

#### 【0018】

【作用】銅及び銅化合物は、サーミスタ素体を構成する遷移金属酸化物、特にMn、Co、Fe等の元素と化合物（スピネル系）を容易に形成することができ、また、貴金属元素、特にAg、Au等と合金化しやすい。このため、本発明の構成とすることにより、電極中に含有される銅成分が電極とサーミスタ素体との界面近傍に遍在し、化学的結合により電極付着強度を高めると共に、高温度雰囲気中で長時間使用した場合にも抵抗値経時変化率を小さいものとして信頼性を高めることができる。

【0019】特に、本発明において、銅成分として銅或いは銅合金を用いた場合には、貴金属との合金効果が得易くなると共に、大気焼成により酸化してサーミスタ素体との界面近傍に複合酸化物を形成し、電極との接合効果を高めるといふ作用効果が得られる。

【0020】また、銅成分として銅化合物を用いた場合には、サーミスタ素体との界面近傍に複合酸化物を安定して形成し易く、化学的結合力が大きく、かつ、その接合力にばらつきが少なくなるという作用効果が得られる。

#### 【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

#### 【0022】実施例1

まず、市販のMn、Co、Feの各金属酸化物をMn:Co:Fe=10:50:40 (原子%)の組成比になるように配合し、ボールミルで湿式混合した後、スラリーを乾燥した。その後、900℃の温度で仮焼し、この

仮焼粉をボールミルで再び湿式粉碎を行った後、そのスラリーを乾燥させた。次いで、ポリビニルアルコールをバインダーとして添加混合し、所要量分取してブロック状に加圧成形したものを1200℃で5時間焼成した。このブロックから厚さ0.25mmのウェハをスライスし、これに電極を形成した後、0.7mm×0.7mmのチップ状に切断した。

【0023】電極形成材料には、Ag粉末と有機ビヒクルを混合したAgペースト中にガラスフリットと、形成される電極中のCuO含有率が、重量%で1% (No. 1)、2% (No. 2)、5% (No. 3)、10% (No. 4)となるようにCuO粉末を添加したものをを用いた。また、比較のため、CuO粉末を含まないもの (No. 5)、或いは、CuOの代りにBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を重量%で1% (No. 6)、5% (No. 7)含有するものをを用いた。なお、ガラスフリットにはホウ珪酸鉛系のガラスを用い、その含有量を8重量%とした。

【0024】これらの電極形成材料を上記チップに各々塗布及び乾燥した後、720℃の温度で10分焼き付けて電極を形成した。

【0025】このようにして作製された各々のサーミスタ素子に、はんだ付けによりリード線を接着して電極のサーミスタ素体に対する接着強度を引張強度試験により測定し、結果を図1に示した。

【0026】図1の結果から、電極中に銅化合物を含有する本発明のサーミスタ素子は、従来のビスマス又はビスマス化合物を含有するものよりも2倍近く高い接合強度を持つことが分かる。

【0027】また、同様の素子にはんだ付けによりリード線を接着し、その上から樹脂モールドを施し、温度センサ素子を作製した。これらを100℃の高温度雰囲気中に放置した場合の抵抗値の経時変化率を調べ、結果を図2～8に示した。

【0028】図2～8より、本発明の素子は従来の素子に比べて、高温度雰囲気中に放置したときの抵抗値経時変化率が小さく、信頼性に優れていることが分かる。特に、CuOを5重量%添加したものは、従来のものに比べると、抵抗値経時変化率が20分の1以下と極めて良好な結果が得られた。なお、これらの素子は、いずれもサーミスタ材料本来の抵抗率、B定数などの電気的特性を示した。

【0029】更に、CuOを2重量%含有する電極形成材料を用いて作製した素子において、素体と電極との界面付近の断面に対して、エネルギー分散型X線分析装置を用いて元素分析を行った結果を図9に示す。この元素分析は、ある領域内で、ある特定元素が、重量%でどのくらいの割合で含有されているかを測定したものである。図9より、電極中の銅成分は、電極と素体との界面付近に遍在していることが分かる。

#### 【0030】実施例2

実施例1において、電極形成材料として、CuOの代りにCu粉末を表1に示す割合で含有するものを用いたこと以外は同様にしてサーミスタ素子を作製し、得られたサーミスタ素子の電極の接着強度及び100℃の高温雰囲気中で1000時間放置した場合の抵抗値の変化率

No.	電極中のCu含有率 (重量%)	電極の接着強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	抵抗値経時変化率 (%)
5	0	0.48	2.5
8	1	0.82	0.5
9	2	1.01	0.4
10	5	1.20	0.3
11	10	1.24	0.1

### 【0032】実施例3

実施例1において、電極材料として、CuOと更にCuを表2に示す割合で含有するものを用いたこと以外は同様にしてサーミスタ素子を作製し、得られたサーミスタ素子の電極の接着強度及び100℃の高温雰囲気中で

調べ、結果を表1に示した。なお、表1には、Cu無添加のもの（実施例1のNo. 5）の結果も併記した。

【0031】

【表1】

1000時間放置した場合の抵抗値の変化率を調べ、結果を表2に示した。なお、表2には、Cu無添加のもの（実施例1のNo. 5）の結果も併記した。

【0033】

【表2】

No.	電極中のCuO含有率 (重量%)	電極中のCu含有率 (重量%)	電極の接着強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	抵抗値経時変化率 (%)
5	0	0	0.48	2.5
12	1	1	0.90	0.4
13	1	4	1.05	0.2
14	4	1	1.26	0.2
15	5	5	1.21	0.1

【0034】表1、2から、電極材料中に、Cu或いは、CuとCuOを配合することによっても、素体に対する電極の接着強度を高め、高温雰囲気で使用した際の抵抗値の経時変化率を小さくすることができることが明らかである。

### 【0035】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のサーミスタ素子によれば、素体に対する電極の接着強度が高く、高温雰囲気中にて長時間使用した場合においても、抵抗値の経時変化率が小さく、信頼性の高いサーミスタ素子が提供される。

【0036】特に、請求項4、5のサーミスタ素子によれば、より一層高特性のサーミスタ素子が提供される。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるCuO又はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率と電極の接着強度との関係を示すグラフである。

【図2】CuO含有率1%の場合の抵抗値経時変化率を

示すグラフである。

【図3】CuO含有率2%の場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

【図4】CuO含有率5%の場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

【図5】CuO含有率10%の場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

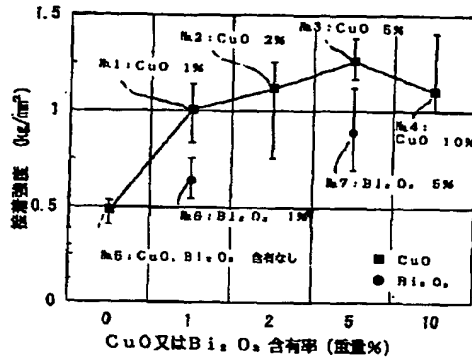
【図6】CuO及びBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有なしの場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

【図7】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率1%の場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

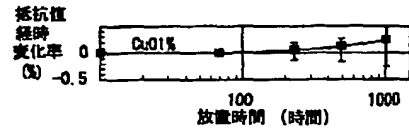
【図8】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率5%の場合の抵抗値経時変化率を示すグラフである。

【図9】実施例1において、素体と電極との界面付近の断面に対して、エネルギー分散型X線分析装置を用いて元素分析を行った結果を示すグラフである。

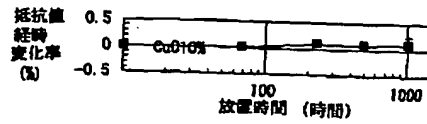
【図1】



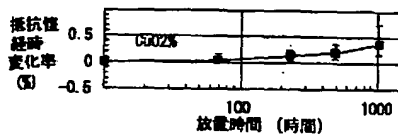
【図2】



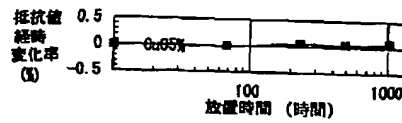
【図5】



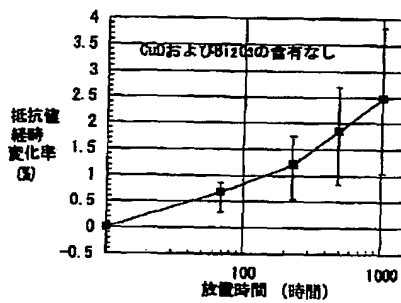
【図3】



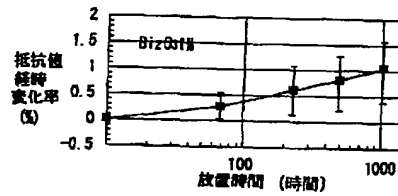
【図4】



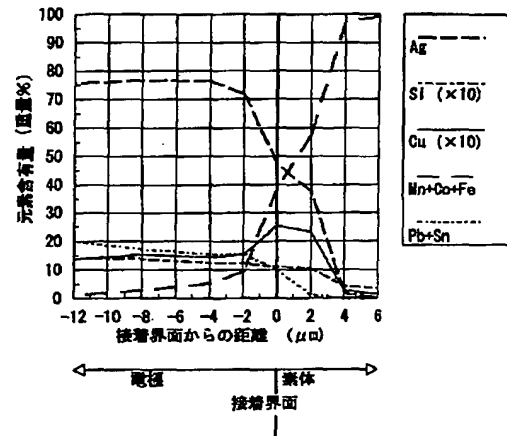
【図6】



【図7】



【図9】



【図8】

